

明細書

燃料電池用触媒及びそれを用いた電極

5 技術分野

本発明は燃料電池において、分子状の水素を原子状の水素に乖離したり、水素原子をプロトン化する触媒及びそれを用いた燃料電池電極に適応できる素材に関する。

さらに詳しくは、様々な構造と形態を有する分子性金属酸化物、たとえばケギン構造 ($[XM_{12}O_{40}]^{n-}$)、ドーソン構造 ($[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$)、アンダーソン構造 ($[M_7O_{24}]^{n-}$) を含む分子量800-10,000の固体金属酸化物分子の格子内に、Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Auなどの貴金属、及びTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, などの遷移金属を原子レベルでその格子内に置換的にドーブした固体ポリ酸からなる耐CO被毒性に優れかつメタノール酸化特性に優れた触媒及びそれを用いた燃料電池電極に適応できる素材に関する。

背景技術

次世代の高エネルギー変換効率機器として固体高分子形燃料電池が注目を集めている。内燃機関よりエネルギー変換効率が高い燃料電池は環境問題解決の切り札として電気自動車や定置型電源として実用化が望まれている。燃料電池の産業技術としての実用化のためには汎用性のある化石燃料を用いる必要があり、たとえば、メタノールや天然ガスを燃料として用いる固体高分子形燃料電池が望まれている。しかしながら化石燃料を用いる場合、改質ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)は数ppmの濃度でも白金電極触媒表面に強く吸着して水素酸化反応を阻害するため改質システムにおいてCO濃度を極めて低いレベルまで下げる必要があるが、システムの複雑化や負荷変動に対するレスポンスの低下などを招いてしまう。これらは高コスト化、信頼性低下などを引き起こし燃料電池技術の実用化を阻む原因ともなっている。これらの問題を解決する技術として白金触媒のCO耐性を向上させるためRuと合金化したPtRu触媒が広く使用されているが、

さらに高濃度COに耐性のある新規触媒電極が望まれている。

他方、近年携帯型電子機器の進歩によりさらにエネルギー密度の大きい電源が必要とされている。リチウム電池ではエネルギー容量は理論密度により制限されているために、これを越えるエネルギー密度電源としてメタノールを燃料とする
5 直接メタノール型燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cells) が注目を集めている。直接メタノール型燃料電池ではアノードでメタノール燃料を直接6電子酸化させるため大きな過電圧が存在し、また、低温でのメタノールの低い反応率のために変換効率が低く留まっているのが現状である。

また、反応中間体のギ酸やホルムアルデヒドの電極表面への吸着やカソード側
10 への拡散など変換効率の減少や有害物質の放出など実用上の様々な問題点を有している。現在はより低い過電圧で、かつより高い反応率でメタノールを酸化出来る触媒電極が望まれている。

これらの高分子形燃料電池用触媒電極として期待されている性能、すなわち優れた耐CO特性やメタノール酸化特性を有する触媒電極の開発が望まれているが、
15 現状では白金と他の遷移金属との合金、たとえばPtRu, PtSn, PtFe, PtNi, PtCo, PtVなどや白金微粒子を遷移金属酸化物表面に担持した金属/酸化物複合電極の研究が行われている。しかしながら期待されている性能を有する触媒電極は開発されておらず、より高濃度COに耐え、かつメタノール酸化に対しても良好な触媒活性を有する新規触媒電極物質開発が所望されている。

20 また、本発明で用いるヘテロポリ酸の構造自体は、例えばU. Lee, A. Kobayashi and Y. Sasaki, Acta Cryst., C40, 5 (1984) 等で知られているところである。

本発明者は上記の問題点を解決するために鋭意研究した結果、たとえば12-
タングストリン酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$) などのようなヘテロポリ酸やヘテロ原子を含まないポリ酸のポリアニオン格子中に触媒機能を有する貴金属原子としてPtやRu
25 を置換的にドーブした新規な固体ポリ酸を合成し、燃料電池電極としての触媒活性を見いだすに至った。

たとえば12-タングストリン酸($H_3PW_{12}O_{40}$)のポリアニオン骨格中タングステン(W)サイトに白金(Pt) 1原子を置換的にドーブした場合、12個のタングステン原子の内、1だけ白金原子に置換された固体ポリ酸が合成される。これら

の白金原子はどの固体ポリ酸中でも酸化物分子中で同じ配位構造、化学状態を取り、またすべての白金原子がポリ酸表面に露出している特徴的な構造を有している。

これらのポリ酸中の白金原子は金属状態の白金原子と異なりポリ酸骨格中に
5 取り込まれた特殊な化学的結合状態を有するために特異な触媒活性点として働く可能性がある。またすべての白金原子がポリ酸表面に露出しているために白金原子の利用率が高く、燃料電池電極で問題となっている白金使用量を大幅に低減できる可能性がある。またポリ酸自体は強酸性、高プロトン伝導性であり、さらに、
10 タングステンやモリブデンなど高酸化数で酸化-還元能を持つ原子を多数含むので、吸着COやメタノールの酸化反応に取って有利な可能性がある。

すなわちポリ酸表面の白金にCOなどの吸着種が存在しても表面がプロトン伝導性であるためにCOとOHやプロトンとの反応が促進され被毒が低減される可能性がある。また、メタノール酸化の反応中間体であるギ酸(HCOOH)の水素引き抜きによる酸化反応も促進されこれらの吸着種の酸化が促進され、その結果
15 としてメタノール反応率の向上や過電圧低減などの電極性能の向上化が期待できる。

これらのポリ酸中にRu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Auなどの貴金属、あるいはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, などの遷移金属を原子レベルでその格子内に置換的にドーブした固体ポリ酸は、例えば酸素分子によるオレフィンの
20 エポキシ化反応に高活性を示す(Y. Nishiyama, Y. Nakagawa, and N. Mizuno, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3639)など、種々の酸化反応に高活性を示すことが知られている。

しかし、これまで電極触媒としてはほとんど研究されてこなかった。とくにPtなどの貴金属をドーブした固体ポリ酸は触媒活性点としてPt原子を骨格内に含有しつつポリ酸自体は強酸性、プロトン伝導性、また置換原子の存在により電子
25 導電性もあるため特異な触媒機能を有した触媒電極になる可能性がある。

先に述べたように置換原子の存在により電子導電性が向上し電極材料としての基本的性能を有するだけでなく、白金原子上に存在するCOや反応中間体吸着種と近接領域に存在する水酸基(OH)やプロトン(H)との反応が促進され耐

CO被毒特性が格段に向上した、あるいはメタノール酸化特性に優れた触媒電極が作製出来る可能性がある。

また、白金金属微粒子では微粒子内部の原子は反応に関与しないで表面に存在する白金原子だけが触媒反応に寄与するため白金利用率は向上しないが、固体ポリ酸中に組み込まれたPt原子はすべてが活性となり触媒反応に寄与するために白金利用率の劇的向上が期待できる。

本発明にて作製される固体ポリ酸骨格中に異種の原子、たとえば白金、を置換的にドーブした固体ポリ酸は特異な触媒特性と高い白金利用率を兼ね備えた高性能触媒電極の可能性が期待できる。

10

発明の開示

本発明は湿式法を用いて合成し、それを燃料電池用触媒電極として応用するものである。たとえば12. タングストリン酸の場合には適当なpH調整により欠損構造体(11. タングストリン酸)を作製し、その欠損サイトに白金原子を挿入させることにより白金原子が置換的にドーブされた固体ポリ酸を作製する。本発明にて合成された貴金属が含まれているヘテロポリ酸の、電気化学的な酸化還元反応触媒としての応用例はほとんど存在しない。ヘテロポリ酸は酸性条件でも安定な種類も多く、燃料電池の電極触媒としても有利である上、貴金属と酸化物との混合触媒と異なり、貴金属元素と非貴金属元素がサイトの制御された状態で配置されているため、反応率の向上が期待出来る。

20

本発明では、このような貴金属の含まれたヘテロポリ酸の合成を行い、その燃料電池電極としての触媒特性を見いだした。簡便な手法で測定できるメタノール酸化反応を調べることにより触媒電極としての性能を実証した。

25 図面の簡単な説明

図1は、ヘテロポリ酸(アンダーソン構造)のモデル

図2は、Pt置換したアンダーソン型ポリ酸(実施例1)のサイクリックボルタモグラムのパターン

図3は、実施例1-2のヘテロポリ酸のサイクリックボルタモグラムのパターン

図4は、実施例1のヘテロポリ酸 ($\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 70℃でアニール) のXRDパターン

図5は、実施例1のヘテロポリ酸 ($\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$) のIRスペクトル

図6は、モリブデン系物質 $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtMo}_6\text{O}_{24}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (実施例1のヘテロポリ酸と同構造) のEXAFSにより求めた動径構造関数

図7は、実施例2のヘテロポリ酸 ($(\text{TBA})_4\text{H}_2\text{SiPtW}_{11}\text{O}_{40}$ /アセチレンブラック) のサイクリックボルタモグラムパターン

図8は、ヘテロポリ酸(α -ケギン構造1欠損体)のモデル

図9は、実施例2のヘテロポリ酸(3)のIRスペクトル

10 図10は、実施例2のヘテロポリ酸の粉末XRDパターン

図11は、実施例3の各ヘテロポリ酸のサイクリックボルタモグラムパターン

図12は、実施例3のヘテロポリ酸のサイクリックボルタモグラムパターン(メタノールのない場合)

図13は、実施例3の各ヘテロポリ酸のUVスペクトル

15 図14は、実施例3のヘテロポリ酸(5)の ^{183}W NMRスペクトル

図15は、ヘテロポリ酸(γ -ケギン構造2欠損体)のモデル

図16は、実施例4の各ヘテロポリ酸のサイクリックボルタモグラムパターン

図17は、実施例5の各ヘテロポリ酸のサイクリックボルタモグラムパターン

図18は、PtRu 合金微粒子(比較例1)のサイクリックボルタモグラム

20 図19は、Pt微粒子(粒径1 μm 、比較例2)のサイクリックボルタモグラムである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において用いる、固体ヘテロポリ酸とは、電解液に不溶性であることが必要である。このため、ヘテロポリ酸の部分塩であることが望ましい。

このような部分塩としては、アルカリ金属若しくはアルカリ土類との部分塩、有機アンモニウムイオンとの部分塩、又は一般カチオン(陽イオン)との塩形成により水に不溶化した部分塩が挙げられる。

さらに、固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、を炭素製電極の表面に保持させて

燃料電池用電極体として用いることができる。表面に保持させるに際して、有機バインダー及び又は無機バインダーを利用することができる。

また、固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、導電性粉末及びバインダーの混合物を成型することができる。

- 5 ここで用いられる有機バインダーとしては、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、シリコン系樹脂等周知の接着性ポリマーが挙げられる。

また、無機バインダーとしては、シリカ、水ガラスなど周知の無機接着剤が挙げられる。バインダーの含有量も、目的に応じて、適宜決めることができる。

- 10 さらに、固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、導電性粉末及びバインダーの混合物を成型するに際しては、押し出し成型、射出成型、ブロー成型など周知の成型技術を適用することができる。

本発明の実施の形態をまとめると、以下のとおりである。

- 15 (1) 貴金属及び／又は遷移金属からなる分子量800-10000のヘテロポリ酸の部分塩である固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

(2) 貴金属がRu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au から選ばれる少なくとも1種であり、遷移金属がTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, から選ばれる少なくとも1種である上記1に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

- 20 (3) 部分塩が、アルカリ金属若しくはアルカリ土類との部分塩、有機アンモニウムイオンとの部分塩、又は一般カチオン（陽イオン）との塩形成により水に不溶化した部分塩である上記1又は上記2に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

- 25 (4) ヘテロポリ酸が、ケギン構造、アンダーソン構造又はドーソン構造を有するポリ酸である上記1ないし上記3のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

(5) ヘテロポリ酸の骨格中に貴金属原子を1原子で置換したポリ酸である上記1ないし上記4のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

- (6) 貴金属原子がRu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au からなる群れより選ばれる1種

である上記 5 に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

(7) 上記 1～上記 6 のいずれかひとつの固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、を炭素製電極の表面に保持させることを特徴とする燃料電池用電極体。

5 (8) 上記 1～上記 6 のいずれかひとつの固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、導電性粉末及びバインダーの混合物を成型することを特徴とする燃料電池用電極体。

(9) 導電性粉末が炭素粉末又は金属粉末である上記 8 に記載した燃料電池用電極体。

10 (10) バインダーが有機高分子バインダー及び／又は無機バインダーである上記 8 又は上記 9 に記載した燃料電池用電極体。

実施例 1

(貴金属原子置換ヘテロポリ酸の合成、構造評価及び触媒性能)

15 本発明では、以下に示す種類の貴金属原子置換ヘテロポリ酸を合成し、赤外吸収、X線回折分析 (XRD)、X線吸収端微細構造 (EXAFS) などの手法で合成された貴金属置換固体ポリ酸の構造評価を行った。また、電気化学的酸化触媒としての特性を、溶液中での電気化学的メタノール酸化反応で調べることにした。

$\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (アンダーソン構造) <本発明者による調製>

20 文献 (U. Lee, A. Kobayashi and Y. Sasaki, Acta Cryst., C40, 5 (1984)) に従い、以下の方法で調製を行い、図 1 に示すアンダーソン構造の化合物を次に示す方法により製造した。

25 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ (Aldrich 社製) を水に溶かし、KOH を少し加え、0.1 μm フィルターで濾過した。この溶液をタングステン酸カリウム水溶液に添加した後、 HNO_3 を滴下し、 $\text{pH}=5.98$ とした。さらに 1 時間ほど加熱したところ、溶液の底に少量の沈殿物が出たため、濾過したところ、溶液側に大量に黄白色の沈殿が析出した。この沈殿は、溶液を加熱し直しても溶けなかった。室温にして 1 日静置した。翌日、溶液を KOH で $\text{pH}=7.5$ にして、冷蔵庫に入れ、さらにその翌日、沈殿を濾過した後、溶液をエバポレート、液量を約 70 ml から 15 ml にして、冷蔵庫に入れた。約 1 週間で、

器壁を中心に黄色透明な固体が多く見られた。

以下これを(1)とする。

(1)のメタノール存在下におけるサイクリックボルタモグラム(CV)の測定を行い、メタノール酸化特性を調べることにより燃料電池触媒電極としての性能評価を行った。

測定条件を以下に示す。

- ・電解液: 0.5M H_2SO_4 を用いる。
- ・触媒調製: 試料とアセチレンブラックを重量比20:80の割合で乳鉢で混合する。
- ・触媒の固定方法: Schmidtらの方法(Schmidt et al. J. Electrochem. Soc. 145, 2354(1998))によった。粉末5 mgを5%NAFION溶液0.5 mlに分散させ、グラッシーカーボン電極に12 μl 滴下後室温で乾燥、測定試料を得た。試料が溶液に均一に分散されているならば、電極への試料の担持量は0.12 mgになる。

・メタノール: 1M

・掃引速度は10 mV / s、掃引電位は-0.2 V. +1.3 V. -0.2 V(vs Ag/AgCl) すなわち、-0.001V. +1.499 V. -0.001V vs NHEとした。

この置換型ポリ酸においてはNa により部分塩として不溶化した固体として分離し、炭素電極表面に担持することにより触媒電極を調製した。

図2に、Pt 置換したアンダーソン型ポリ酸のサイクリックボルタモグラムパターンを示す。

アノード側が0.85 V、カソード側が0.65 V付近のピークが大きく出ており、メタノールの酸化反応に特有のパターンが見られた。メタノール酸化電流の値は1.177 mAであった。ポリ酸中では白金原子は1原子置換で挿入されているためタングステンに対して1/7の組成しか含有されていないにもかかわらず白金金属と同レベルな酸化電流が流れており良好な触媒特性を有していることが判明した。

実験より得られたメタノール酸化電流は白金金属と比べて同レベルにあり、極めて優れた触媒活性を有していることが判る。ポリ酸中で白金はすべてポリ酸クラスター表面に存在しすべての白金が活性になるため、これらのポリ酸中の白

金含有量は極めて少量であるにもかかわらず高活性を示すと考えられる。この新規な触媒を用いることにより、燃料電池電極中での白金使用量の低減と貴金属の有効利用が期待できることが示された。

次に、この触媒の構造を確認した。ヘテロポリ酸の場合、粉末XRDは、結晶水の量によって大きく異なることが知られている。結晶水の数、特に室温では合成条件に大きく依存する。高温では合成条件依存性を比較的小さくすることが可能である。(1)と標準サンプルである(2)を比較したXRD分析結果を図4に示す。本合成例の(1)は、結晶性は悪いものの、(2)と同じXRDスペクトルであった。標準サンプルとほぼ同じ $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ が作成できたと考えられる。

他に混在していると考えられる化学種の1つに、例えば出発物質の

$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ やその酸型の $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ がある。これらのXRDピークを検討した結果、図4のXRDパターンにはこれらの不純物相からの回折ピークは検出されず合成した試料は純粋に貴金属が置換したアンダーソン型ポリ酸であると断定できる。

アニオンそのものの分子構造は赤外吸収(IR)やX線吸収端微細構造(EXAFS)で検討可能である。IRスペクトルを図5、タングステン系アンダーソン型ポリアニオンと同一構造のモリブデン系物質 $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtMo}_6\text{O}_{24}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ のEXAFSにより求めた動径構造関数を図6に示す。赤外吸収はAnderson型 $[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]^{8-}$ アニオンに特有な吸収パターンを示した。また、EXAFSから得られた原子間距離の情報も、Anderson型 $[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]^{8-}$ アニオンの構造と一致していた。これより、電気化学的メタノール酸化反応に高活性を示した触媒が、意図どおりAnderson型構造の金属酸化物分子であることが判明した。

$\text{Na}_5\text{H}_3[\text{PtW}_6\text{O}_{24}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (アンダーソン構造)<試薬メーカーによる調製>

このAnderson型ヘテロポリ酸の工業的大量生産が可能であるかどうかを検討するため、本物質を試薬メーカーに合成を依頼、同様な活性を示すかどうかについて検討を行った。

図3に、本物質のサイクリックボルタモグラムパターンを示す。試薬メーカー調製のAnderson型ヘテロポリ酸(以下試料(3)とする)においても同様なメタノール酸化活性が得られることが判明した。これより、本触媒が大量生産に耐え得る性

質を持つことが示された。

実施例 2

($K_4H_2[\alpha-SiPtW_{11}O_{40}]$) (α -ケギン構造1置換体)

- 5 実施例2,3,4及び5では、図8に示す構造の、中心にSi、Pなどの非貴金属元素が XO_4 の四面体で入り、その周りをW,Moなどが MO_6 の八面体で12個配位した構造のKeggin型ヘテロポリ酸を検討した。Keggin型ヘテロポリ酸は、pHの低い条件では MO_6 が12個配位した構造が安定であるが、やや高いpHの場合、 MO_6 の配位が9-11個になり、1-3箇所欠損サイトを有する構造が安定になる。この欠損サイトには
- 10 種々の金属を取り込み可能であり、Mn, Fe, Niなど様々な金属が取り込まれた構造のヘテロポリ酸が知られている。しかし、Ptについては、まだ合成例はない。また、Keggin型ヘテロポリ酸には、 MO_6 八面体の結合方法によって、対称性の異なる異性体があり、 α 型、 β 型、 γ 型などがある。実施例2,3,5では、そのうち、 α 型の1欠損体へのPtの導入を試みた。また、実施例4では、 γ 型の2欠損体(以下 γ -W10)へのPtの導入を試みた。
- 15

最初に、前駆体となる $K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}].nH_2O$ を合成した。文献(Inorg. Synth. vol.27, 89 (1990))に従い、以下の方法で調製を行った。

- 沸騰水30 mlに、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 18.2 g (55 mmol)を加え、これに8M HClを滴下、pH=8くらいにする。この溶液に、 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 8.52 g (30 mmol)を水60 mlに溶かした
- 20 溶液の10 mlを加え(すなわちSi 5 mmol)た。pH=8.91まで上昇、白い濁りが出た。再び8M HClを滴下、pH=5.16として、約2時間加熱した。翌日、0.1 μm フィルターで濾過後、濾液にKCl 15 gを加えると、沈殿が大量に生成した。この沈殿を0.1 μm フィルターで濾過、沈殿を1M KCl水溶液5 mlで2度、冷水5 mlで1度洗浄後、風乾した。

- 25 白金がKeggin型ポリアニオンに組み込まれたヘテロポリ酸は、今までは報告例はないが、 $K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}].nH_2O$ を用いてRuを組み込んだ文献(R. Neumann and C. Abu-Gnim, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 6025) に準じた、以下の方法で合成を行った。

$K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}].nH_2O$ 3 gをアセトニトリルに懸濁させ、それに $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 0.47

g(約0.9 mmol)のアセトン溶液を加え、1晩攪拌後、0.1 μm フィルターで濾過、沈殿をアセトンで洗浄($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の除去のため)、うすい黄色の固体を得た。結晶水込みで1.43 g得られた。この物質を以下(4)とする。

- (4)のメタノール存在下におけるサイクリックボルタモグラム(CV)の測定を、
5 実施例1と同様な条件で行い、メタノール酸化特性を調べることにより燃料電池触媒電極としての性能評価を行った。

図7に、サイクリックボルタモグラムパターンを示す。この試料も実施例1と同様、アノード側が0.85 V、カソード側が0.65 V付近のピークが大きく出ており、メタノールの酸化反応に特有のパターンが見られた。メタノール酸化電流の値は
10 3.947 mAであった。上述の通り、触媒/アセチレンブラック混合物の担持量が1.2 mg、混合物中の触媒の比率が20%であり、(4)の分子量が3860.3、(4)中の白金の原子量が195.08であることより、触媒中のPt重量あたりのメタノールの酸化電流を計算すると、 $3.947 \text{ mA} / (1.2 \text{ mg} * 0.2 * (195.08/3860.3)) = 325.4 \text{ A g}^{-1}$ と、高い値を示した。ポリ酸中では白金原子は1原子置換で挿入されているためタングステンに対して1/12の組成しか含有されていないにもかかわらず白金金属と同レベルな酸化電流が流れており良好な触媒特性を有していることが判明した。
15

実施例2においても実施例1と同様、ポリ酸中で白金はすべてポリ酸クラスター表面に存在しすべての白金が活性になるため、これらのポリ酸中での白金含有量は極めて少量であるにもかかわらず高活性を示すと考えられる。これらの実験結果より従来の白金金属、および白金合金とは異なる種類の物質である固体ポリ酸中に白金原子を1原子レベルで置換的にドーブした新物質群は白金に匹敵する触媒活性を有することが判明した。この新規な触媒を用いることにより、燃料電池電極中での白金使用量の低減と貴金属の有効利用が期待されることが示された。
20

(4)の構造の検討も実施例1と同様に行った。

- 25 IRを図9に示す。965, 905, 887, 781, 727 cm^{-1} などに強い吸収が見られた。Siを中心元素とするKeggin型ポリ酸の場合、IRの吸収は、 $\nu(\text{W}=\text{O})$ が965 cm^{-1} 、 $\nu(\text{Si}-\text{O})$ が905 cm^{-1} 、 $\nu(\text{W}-\text{Ocorner}-\text{W})$ が887 cm^{-1} 、 $\nu(\text{W}-\text{Oedge}-\text{W})$ が781 cm^{-1} 前後に見られることから、このポリ酸(4)も、Keggin型の構造を保持していると考えられる。

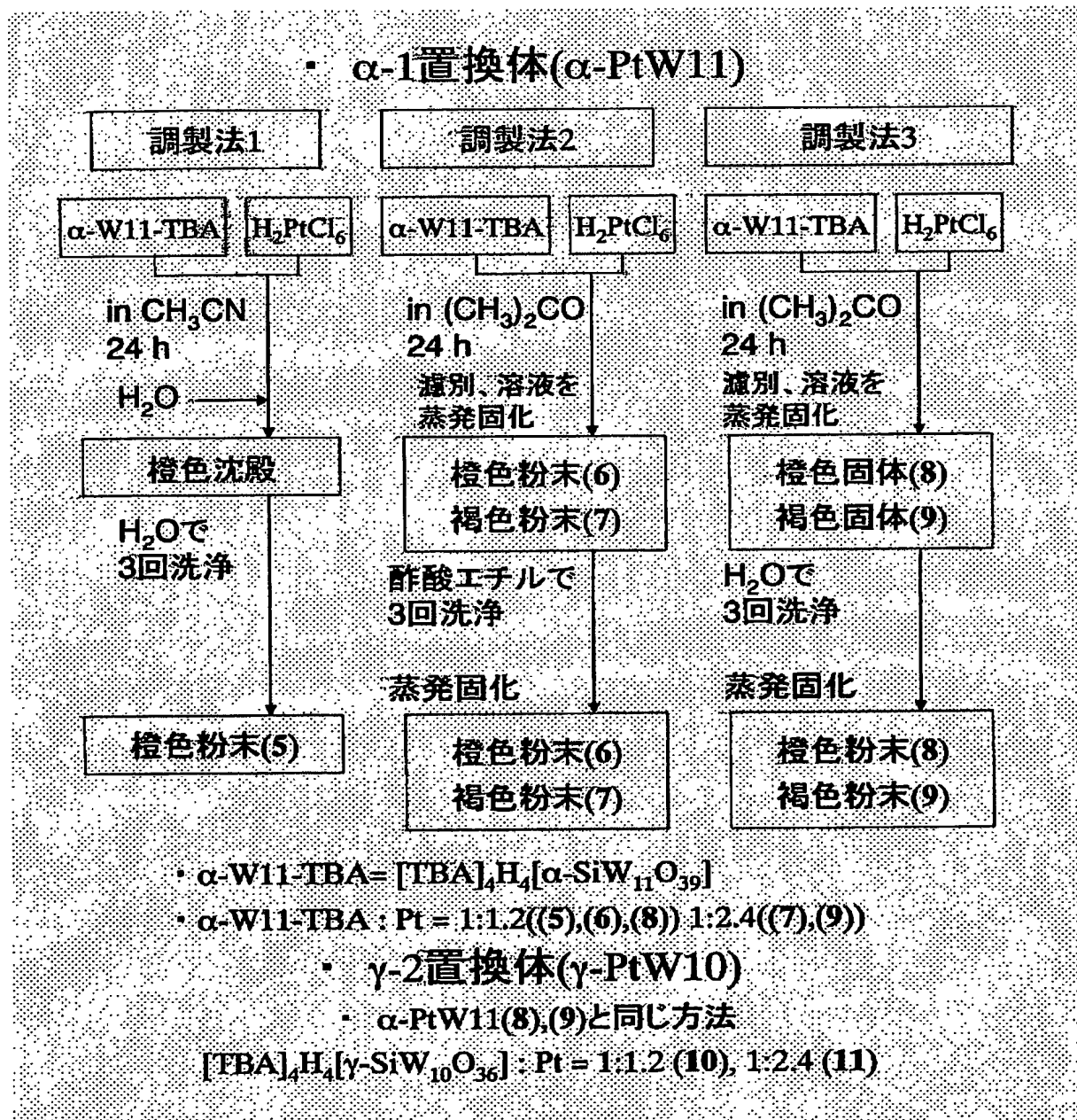
粉末XRDを図10に示す。出発物質の H_2PtCl_6 の結晶は見られず、Ptはポリ酸に

取り込まれていることが示唆される。図10には示さないが、EXAFSでも、PtのLII吸収端が観測され、この物質中にPtが含まれていることを示している。

実施例 3

5 まず、実施例3における各調製法の概要を表1に示す

表 1



$[(n-C_4H_9)_4N]_4H_2[\alpha-SiPtW_{11}O_{40}]$ (α -ケギン構造1置換体)

実施例2はカリウム塩であったが、カリウムよりも水への溶解度が低いテトラブ

チルアンモニウム塩のほうが、触媒の電解液への溶出を防止するという観点からより適切であると考えられる。カチオンのテトラブチルアンモニウムへの置換を適切に行うためには、実施例2とは異なる調製法を用いるほうがよいことがわかった。調製法の概要を表1に示す。

- 5 ・調製法1 α 型1欠損体のテトラブチルアンモニウム塩と塩化白金酸6水和物をアセトニトリルに溶解後、大量の水を投入、得られた沈殿をさらに水で洗浄、ポリ酸に取り込まれなかった塩化白金酸6水和物を除く。
- ・調製法2 原料をアセトンに溶解後、エバポレーターで蒸発固化、得られた固体を酢酸エチルで洗浄という、水を全く用いない方法。
- 10 ・調製法3 原料をアセトンに溶解後、エバポレーターで蒸発固化、今度は得られた固体を水で洗浄する。

ICP法によるPt、Wなどの含量を表2に示す。 α -1置換体の場合、調製法1 によった(5)は、取り込まれたPtは量論の半分程度であり、調製法2によった(6), (7)は、余剰のPtが残存していたが、調製法3によった(8), (9)は、どちらも、ほぼ量論に等し

- 15 いPtがポリ酸に入っていることがわかった。

表 2

	W	Pt	C	H	N
<i>(TBA)₅H[α-SiPtW₁₇O₄₀]</i>	<i>49.3</i>	<i>4.8</i>	<i>23.4</i>	<i>4.5</i>	<i>1.7</i>
(5)	50.4	2.5	22.8	4.4	1.6
(6)	39.2	6.6	20.1	3.6	1.5
(7)	40.4	8.2	18.8	3.5	1.5
(8)	44.9	5.0	22.2	4.0	1.6
(9)	43.2	4.4	22.5	4.0	1.6
<i>(TBA)₅H₃[γ-SiPt₂W₁₀O₄₀]</i>	<i>44.7</i>	<i>9.5</i>	<i>23.4</i>	<i>4.4</i>	<i>1.7</i>
(10)	44.2	4.8	22.1	4.0	1.6
(11)	41.9	5.7	22.2	3.9	1.8

(Italicは計算値)

(5), (6), (7), (8), 及び(9)のメタノール存在下におけるサイクリックボルタモグラム (CV) の測定を行うことにより、燃料電池触媒電極としての性能評価を行った。よりの確な評価をするため、触媒調製及び電極への固定は、ポリ酸をアセト
 5 ニトリルに溶解後グラファイトを混合、70℃で乾燥後200℃、窒素雰囲気中で2時間焼成、その試料を改めてエタノールと5%Nafion溶液に懸濁させ、電極上に滴下、乾燥という方法をとった。そのため、メタノール酸化電流値は、実施例1及び2とは異なる条件での値となり、これらの実施例との直接の比較はできない。他は、実施例1と同様な条件で行った。

10 これらのヘテロポリ酸のサイクリックボルタモグラムを図11に示す。実施例3においても、Pt含有量は非常に少ないにもかかわらず、Pt金属の場合と同様なメタノール酸化活性を示した。また、Ptの担持量の多いサンプル(9)は、Pt金属より低電位側から酸化電流が流れ始めており、過電圧が低くなっている。

これらのヘテロポリ酸の0.86 V付近のメタノール酸化によるピーク電流値及び
グラフアイトと混合後の触媒中のPt重量比、及びPt重量あたりのピーク電流値を
表3に示す。いずれのヘテロポリ酸も、Pt重量比は2%以下であるにもかかわらず、
高いメタノール酸化電流値を示しました。また、いずれのヘテロポリ酸も、Pt金
5 属(粒径1-2 μm)に比べ、Pt重量あたりのメタノール酸化電流値は3-8倍と高い値を
示している。反応表面積(測定方法は次節、【0 0 1 1-3】に示す)あたりに換算
した値も、酸化物であるにもかかわらず、Pt金属やPt 30wt%/ Vulcan XC-72Rに近
い値を示す試料もあった。この結果は、これらのポリ酸が、低Pt含量の新規なメ
タノール酸化アノード触媒として有望であることを示す。

10

電気化学的反応表面積測定方法

実施例3,4及び比較例2で用いた、白金の電気化学的反応表面積測定方法につい
て説明する。メタノールのない条件で、他は実施例3で示したものと同一条件でサ
イクリックボルタモグラムの測定した。典型的なサイクリックボルタモグラムの
15 図 1 2 に示す。このサイクリックボルタモグラムより、水素脱着波による、対NHE
でアノード側50-400 mVの間の面積から流れた電気量を算出、 $2.1 \times 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$ とし
て反応表面積を計算した。

これらのヘテロポリ酸のキャラクタリゼーションも行った。UVスペクトルを図
1 3 に示す。Keggin型ヘテロポリ酸は、 α 型、 β 型、 γ 型の構造の違いで、ここに
20 示すように異なるUVスペクトルを与えることが報告されている。本実施例で得ら
れた試料も、Pt導入前に α 型であったサンプルは導入後も α 型、 γ 型も同様であり、
UVスペクトルからも、ポリアニオンの構造が保持されていることが示された。IR
スペクトルも、図は略すが、実施例2と同様な特徴を示し、Keggin型ヘテロポリ酸
が得られていることが判明した。(5)の ^{183}W NMRスペクトルを図 1 4 に示す。 -92.6
25 ppmから -139.1 ppmの間に5本の強度の等しいシグナルが観測された。等価なタン
グステンが5サイトあることを示している。これは、ポリアニオンのWはPt導入前
の構造 $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ を保持していることを表している。このポリアニオンの11個
のタングstenは2個の等価なサイトが5つと1個のサイトが1つで、S/N比の関係
で2個のサイトのみが見えていると考えられる。

実施例 4

$[(n-C_4H_9)_4N]_4H_4[\gamma-SiPt_2W_{10}O_{40}]$ (γ -ケギン構造2置換体)

5 欠損サイトを2個有する γ -ケギン構造(図 1 5)へのPtを導入した試料の調製も検討した。調製方法は実施例3の調製法3によった。これらを試料(10)及び(11)とする。(10)及び(11)のメタノール存在下におけるサイクリックボルタモグラム (CV) の測定も実施例3と同条件で行った。

サイクリックボルタモグラムを図 1 6 に示す。実施例4においても、Pt含有量は非常に少ないにもかかわらず、メタノール酸化活性を示した。メタノール酸化活性は実施例3より低かった。これは、第一に、表2に示されるように、実際にヘテロポリ酸に導入されたPtは1ポリアニオンあたり1個と理論値の1/2であったためである。第二には、推測であるが、Ptの配位状態がメタノール酸化活性に影響を与えている可能性が考えられる。

15 実施例 5

$[(n-C_4H_9)_4N]_4H [\alpha-PPtMo_{11}O_{40}]$ (ケギン構造、構成原子P-Mo)

過去、酸化-還元反応の触媒としては、よりRedox能の高いMoが骨格のヘテロポリ酸が用いられている例が多い。実施例5として、Mo骨格のヘテロポリ酸にPtを導入した試料についての検討を行った。調製方法は実施例3の調製法3及び以下に示す調製法4の2通りを用いた。

・調製法4 単結晶化させるもので、欠損型ポリ酸のアセトニトリル-トルエン溶液と、塩化白金酸水溶液を分液漏斗で激しく攪拌後有機層を抽出、室温で1週間静置、析出した結晶を回収、という方法。

25 調製法3により調製した試料を (12)、調製法4により調製した試料を(13)とする。(12)及び(13)のメタノール存在下におけるサイクリックボルタモグラム (CV) の測定も実施例3と同条件で行った。これを図 1 7 に示す。

P-Mo系ヘテロポリ酸の場合は、アノード側では0.14 V, 0.28V, 0.42V, 0.53V 付近に、大きいピークが見られた。Pt/Vulcan-72RとはCVの形状は異なり、この

ポリ酸のPtはmetalとは異なる状態に入っていると考えられる。大きい酸化波は、ポリ酸そのものの酸化によるものと考えられる。そのため、前述のPtの反応表面積算出法は、この系では不可能である。よって表3にはこの系は掲載していない。

P-Mo系Pt含有ヘテロポリ酸もメタノール酸化活性を示したが、実施例2,3,及び
5 4のSi-W系よりも活性は低く、Moの酸化還元能との協奏効果はこの系では見られなかった。

比較例1

(PtRu 合金微粒子)

10 実施例1及び2と同じ方法で、現在電気化学的メタノール酸化反応に主に用いられているPtRu 合金微粒子のサイクリックボルタモグラムを測定し、メタノール酸化活性を測定した。図18がそのサイクリックボルタモグラムパターンである。メタノール酸化電流の値は3.899 mAであった。実施例2と同じ計算方法で触媒中のPt重量あたりのメタノールの酸化電流を計算すると、 $3.899 \text{ mA} / (1.2 \text{ mg} * 0.2 * 0.5) = 32.49 \text{ A g}^{-1}$ であった。本発明の実施例2で示した物質の値(325.4 A g^{-1})
15 は、この値の約10倍であることより、本発明で示した物質は、現在主に用いられているPtRu 合金微粒子と比較して電気化学的メタノール酸化反応に優れた特性を示すことがわかった。

比較例2

20 (Pt微粒子)

実施例3, 4及び5と同じ方法で、PtRu合金微粒子と同様に現在電気化学的メタノール酸化反応に主に用いられているPt微粒子(粒径1 μm)のサイクリックボルタモグラムを測定し、メタノール酸化活性を測定した。実施例1,2と実施例3,4,5とでは測定条件が異なる。実施例3,4,5の比較を現在技術と行うため、比較例2の測定を行
25 った。図19がそのサイクリックボルタモグラムパターンである。また、メタノール酸化電流値、Pt重量あたりのメタノール酸化電流値及びPt反応表面積あたりのメタノール酸化電流値の計算を実施例3, 4と同じ方法で行い、表3に示した。

例えば、Pt重量あたりのピーク電流を比較すると、本発明の実施例3で示した試料(7)の値($3.28 \times 10^5 \text{ mA g}^{-1}$)は、この比較例2の物質の値($3.84 \times 10^4 \text{ mA g}^{-1}$)の

約8倍であることより、本発明で示した物質は、現在主に用いられているPt 合金微粒子と比較して電気化学的メタノール酸化反応に優れた特性を示すことがわかる。

比較例3

5 (Pt/Vulcan XC-72R)

比較例2では、Ptの金属微粒子を用いたが、現在、電極触媒技術としては、Vulcan XC-72Rなどの炭素担体への担持による高表面積化も行われている。この現在技術との比較も行った。この場合の各物性値を算出、同じく表3に示した。

例えば、Pt表面積あたりのピーク電流を比較すると、本発明の実施例3で示した
10 試料(6)の値(0.438 mA cm^{-2})は、この比較例3の物質の値(0.555 mA cm^{-2})に匹敵する値であることより、本発明で示した物質は、現在主に用いられている技術であるPt/Vulcan XC-72Rと遜色ない電気化学的メタノール酸化反応に優れた特性を示すことが判明した。

実施例3、実施例4及び比較例2の各ヘテロポリ酸のメタノール酸化電流値及び規
15 格化

に関するデータを表3にまとめて示す。

表3

		ピーク 電流 /mA (ピーク 電位 /V)	触媒中の Pt重量比 / %	Pt重量 あたりの ピーク電流 / 10 ⁵ mA g ⁻¹	反応表面積 / cm ² (水素脱着波)	反応表面積 あたりの ピーク電流 / mA cm ⁻²
α- PtW11 (実施例 3)	(5)	0.322 (0.860)	0.50	2.57	0.968	0.333
	(6)	0.691 (0.865)	1.32	2.09	1.578	0.438
	(7)	1.335 (0.881)	1.63	3.28	3.268	0.408
	(8)	0.403 (0.860)	1.00	1.61	1.215	0.332
	(9)	0.400 (0.853)	0.89	1.80	1.109	0.361
γ- PtW10 (実施例 4)	(10)	0.325 (0.852)	0.96	1.35	1.227	0.265
	(11)	0.465 (0.856)	1.14	1.63	1.888	0.246
Pt (1 μm) (比較例2)		1.921 (0.870)	20.0	0.384	2.813	0.683
Pt 30wt% / Vulcan XC-72R (比較例3)		32.14 (0.945)	23.1	5.57	57.93	0.555

担持触媒重量:0.25 mg (Graphite 80% を含む)

Pt 30wt% / Vulcan XC-72RのみGraphite添加せず

産業上の利用可能性

本発明は電気化学反応の電極触媒として新しい材料である。白金(Pt)や (Ru)な
5 どの貴金属原子を1原子レベルで固体ポリ酸中に置換的に挿入し、これらがたと
えばタングステンサイトに挿入された新構造の触媒電極材料である。これらの置

換型固体ポリ酸は貴金属含有量を大幅に低減可能とした燃料電池用電極触媒になると考えられる。この発明は、現在、燃料電池の構成材料として高いコストを占める電極触媒の大幅な低コスト化に効果をもたらし、地球環境への負荷が内燃機関に比べて大幅に小さいにもかかわらず高コストであるために普及が遅れていた

5 燃料電池の普及に大いに貢献すると考えられる。また、構成元素の制御及びサイトの制御が容易であるため、耐CO被毒性に優れた触媒の設計が容易であることが予想され、近年携帯機器の電源として注目されている直接メタノール型燃料電池用の触媒電極としても応用できる。本発明にて作製される固体ポリ酸骨格中に異種の原子、たとえば白金、を置換的にドーブした固体ポリ酸は特異な触媒特性

10 と高い白金利用率を兼ね備えた高性能触媒電極として有用であり、構成元素の制御及びサイトの制御が容易であるため、耐CO被毒性に優れた触媒の設計が容易であることが予想され、近年携帯機器の電源として注目されている直接メタノール型燃料電池用の触媒電極としても応用できる。

請求の範囲

1. 貴金属及び／又は遷移金属からなる分子量800-10000のヘテロポリ酸の部分塩である固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

5 2. 貴金属がRu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au から選ばれる少なくとも1種であり、遷移金属がTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, W, から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

10 3. 部分塩が、アルカリ金属若しくはアルカリ土類との部分塩、有機アンモニウムイオンとの部分塩、又は一般カチオン（陽イオン）との塩形成により水に不溶化した部分塩である請求項1又は請求項2に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

15 4. ヘテロポリ酸が、ケギン構造、アンダーソン構造又はドーソン構造を有するポリ酸である請求項1ないし請求項3のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

20 5. ヘテロポリ酸の骨格中に貴金属原子を1原子で置換したポリ酸である請求項1ないし請求項4のいずれかひとつに記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

6. 貴金属原子がRu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au からなる群れより選ばれる1種である請求項5に記載された固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒。

25 7. 請求項1～請求項6のいずれかひとつの固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、を炭素製電極の表面に保持させることを特徴とする燃料電池用電極体。

8. 請求項1～請求項6のいずれかひとつの固体ヘテロポリ酸燃料電池用触媒、導電性粉末及びバインダーの混合物を成型することを特徴とする燃料電池用

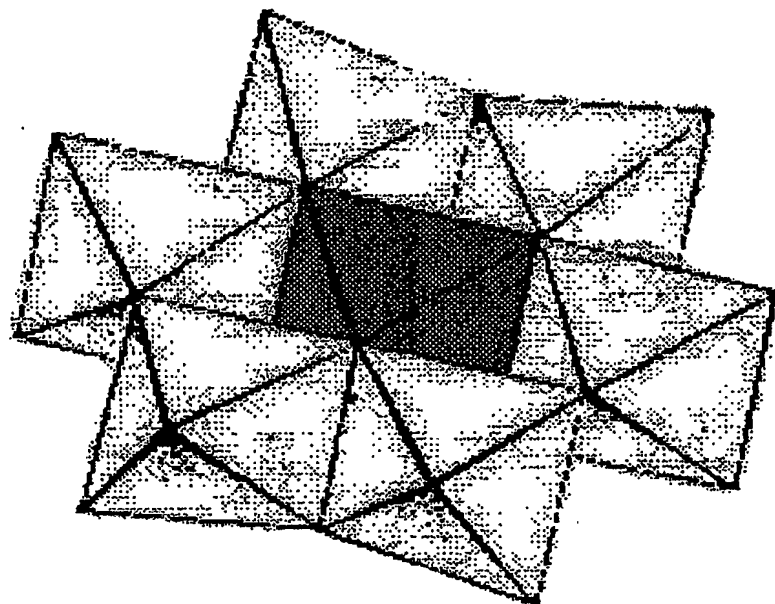
電極体。

9. 導電性粉末が炭素粉末又は金属粉末である請求項8に記載した燃料電池用電極体。

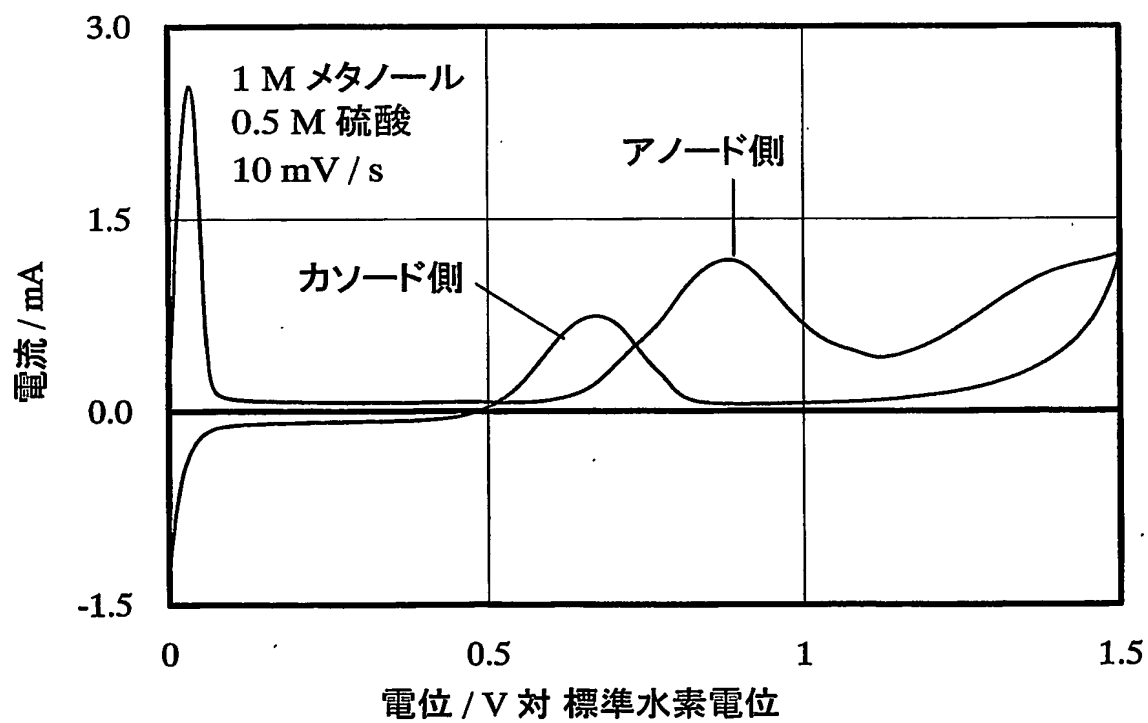
5

10. バインダーが有機高分子バインダー及び／又は無機バインダである請求項8又は請求項9に記載した燃料電池用電極体。

第1図

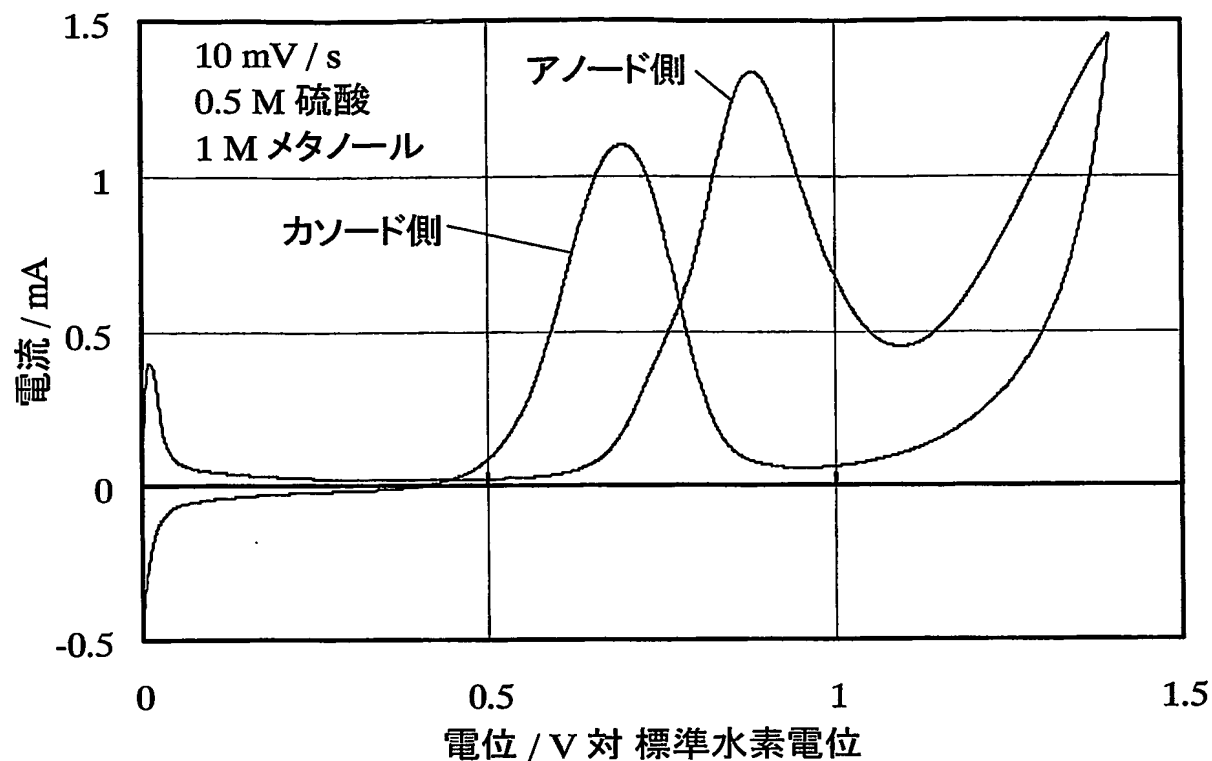


第2図

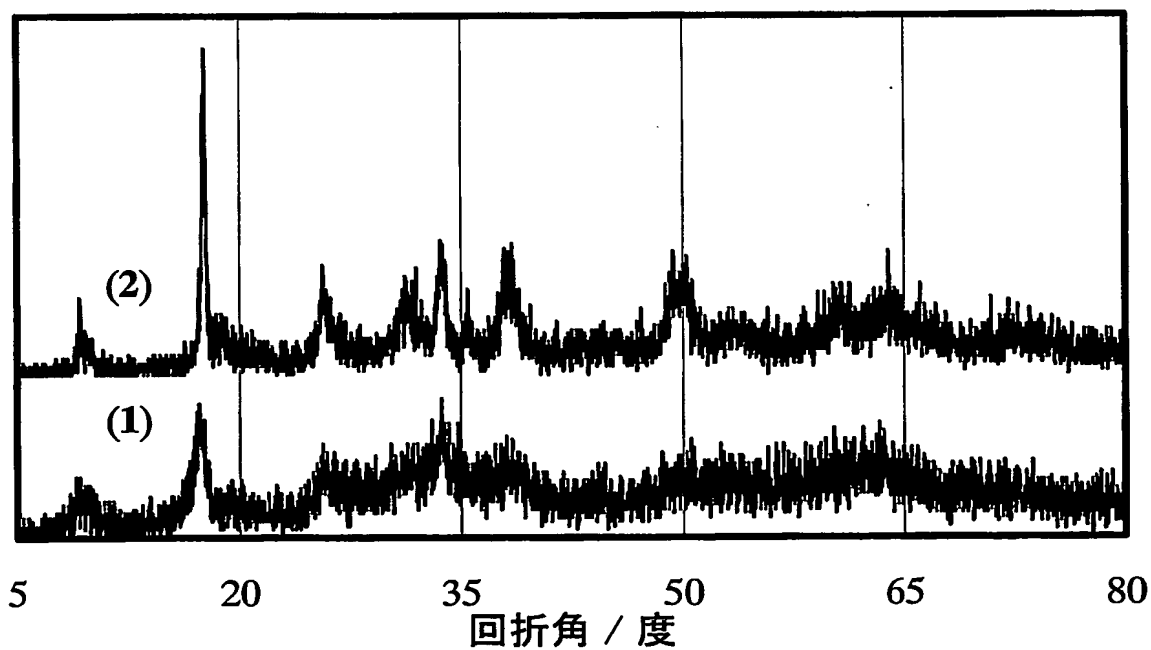


1 / 13

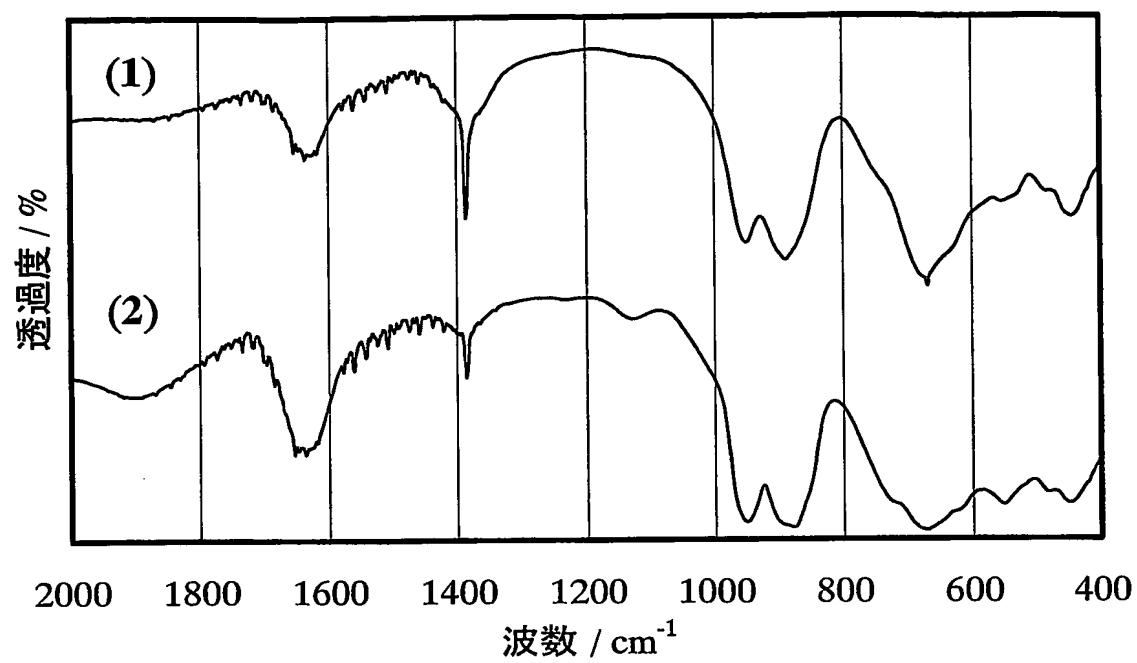
第3図



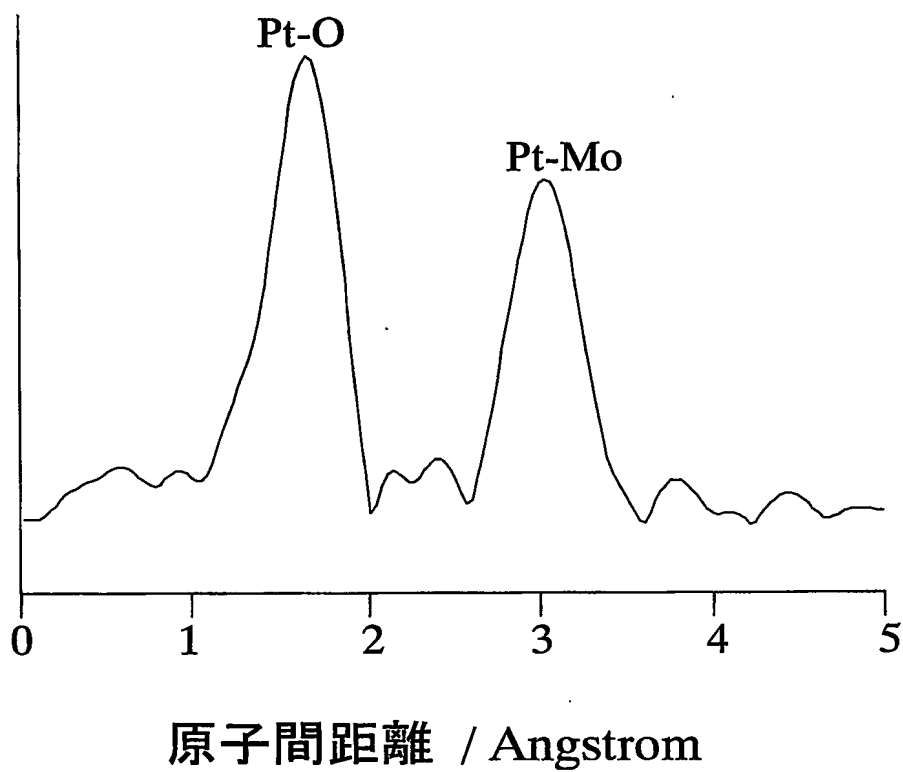
第4図



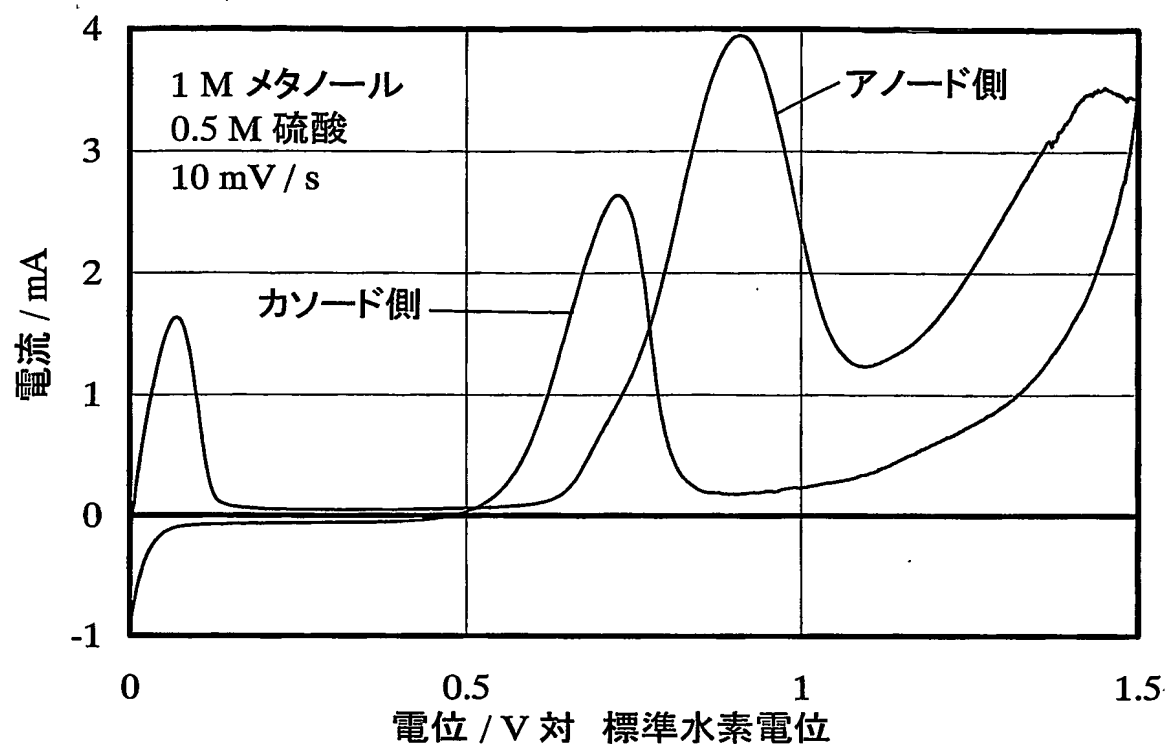
第 5 図



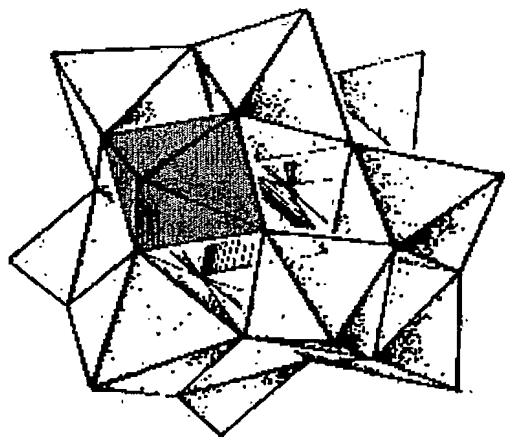
第 6 図



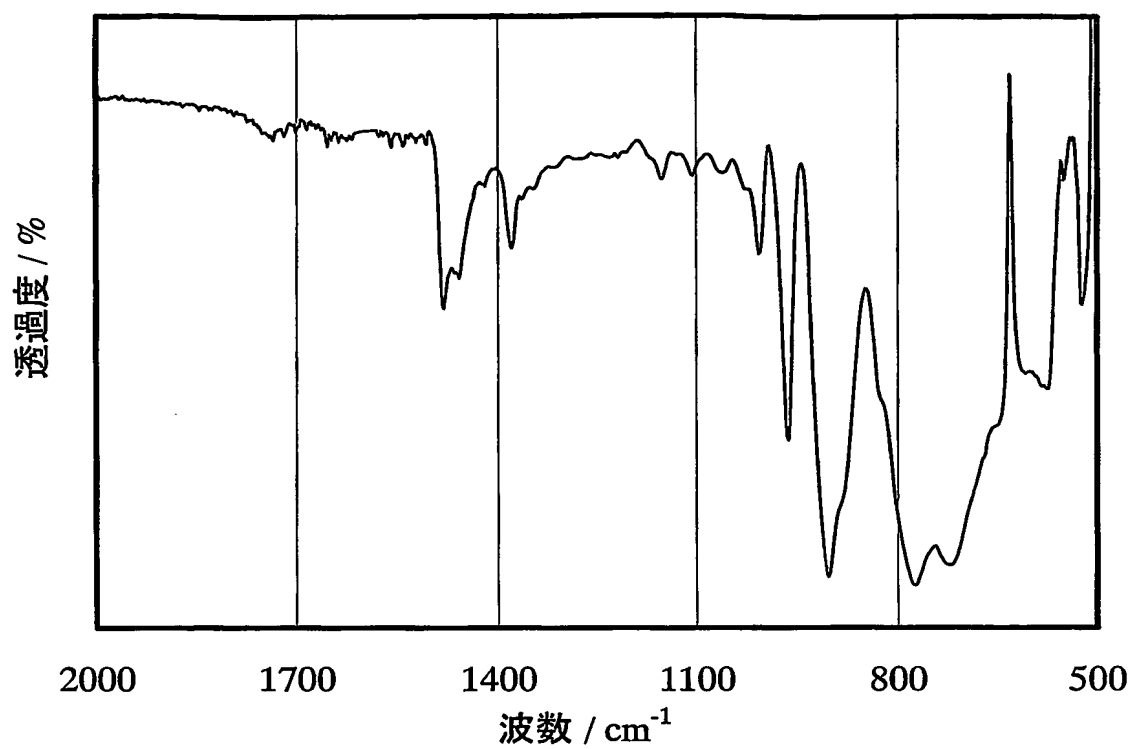
第7図



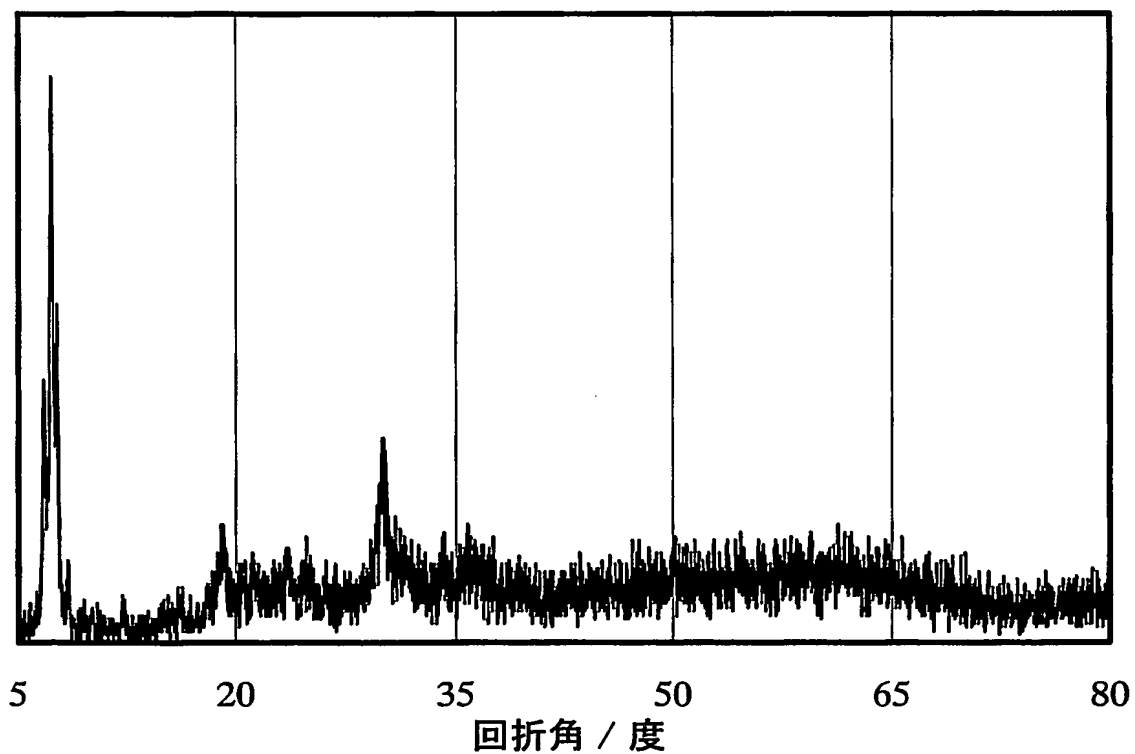
第8図



第 9 図

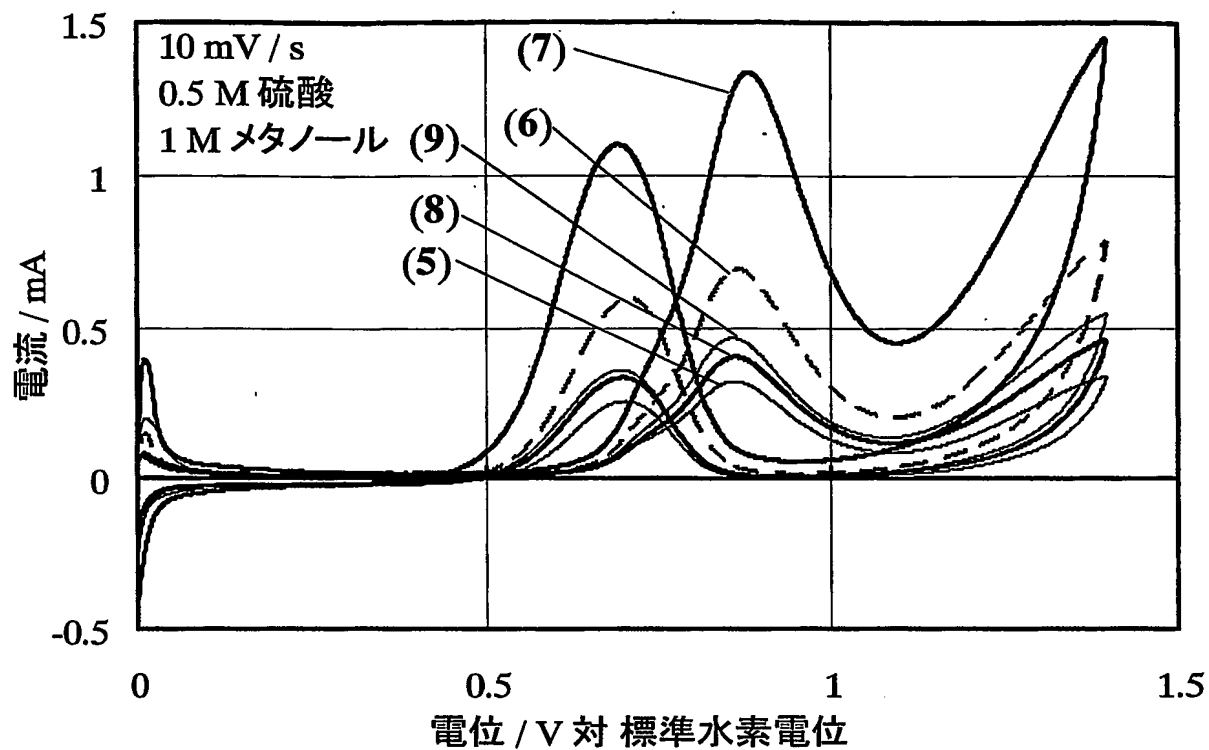


第 10 図

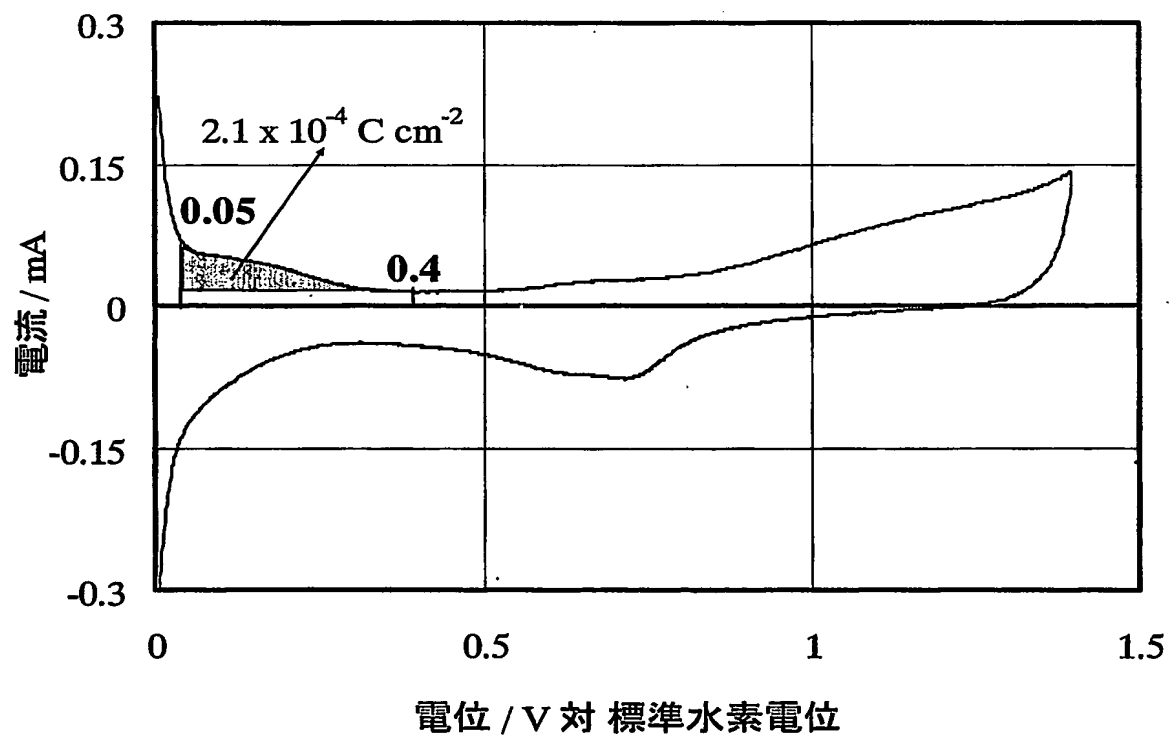


6 / 13

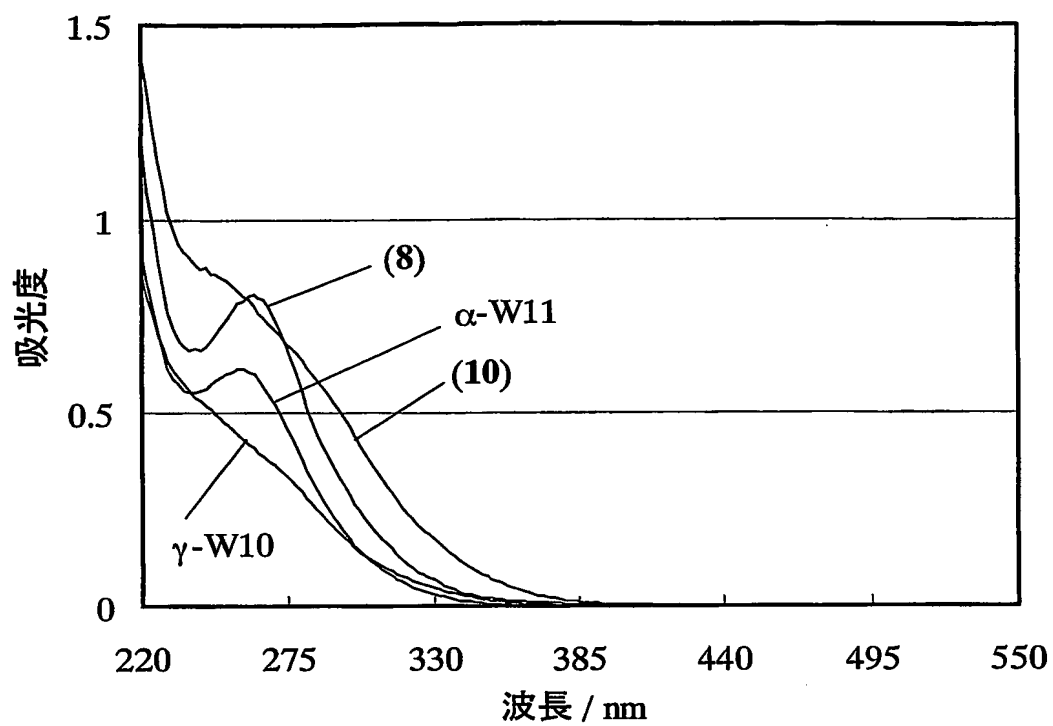
第 1 1 図



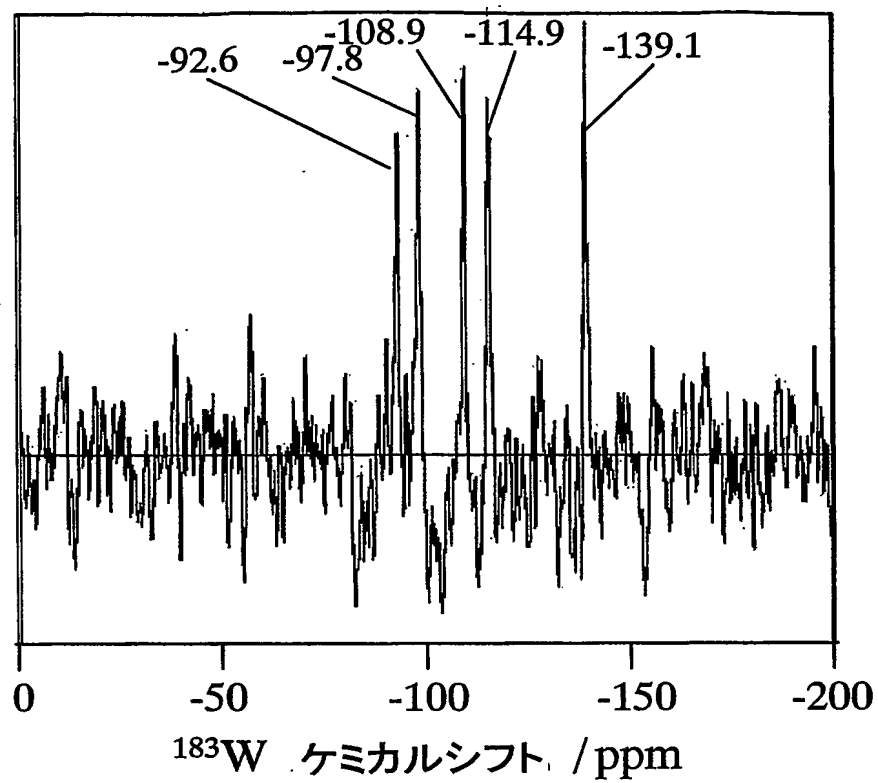
第 1 2 図



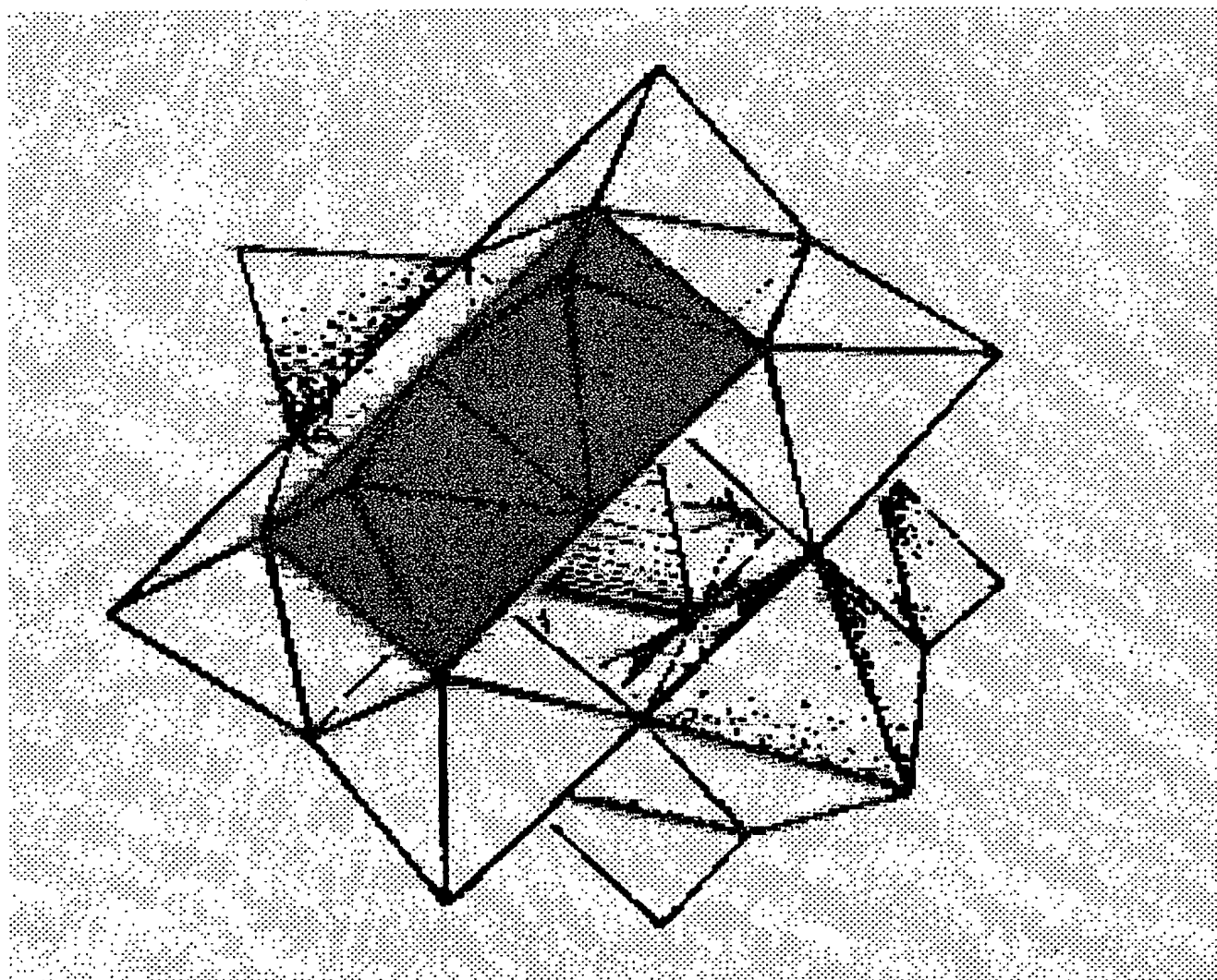
第 13 図



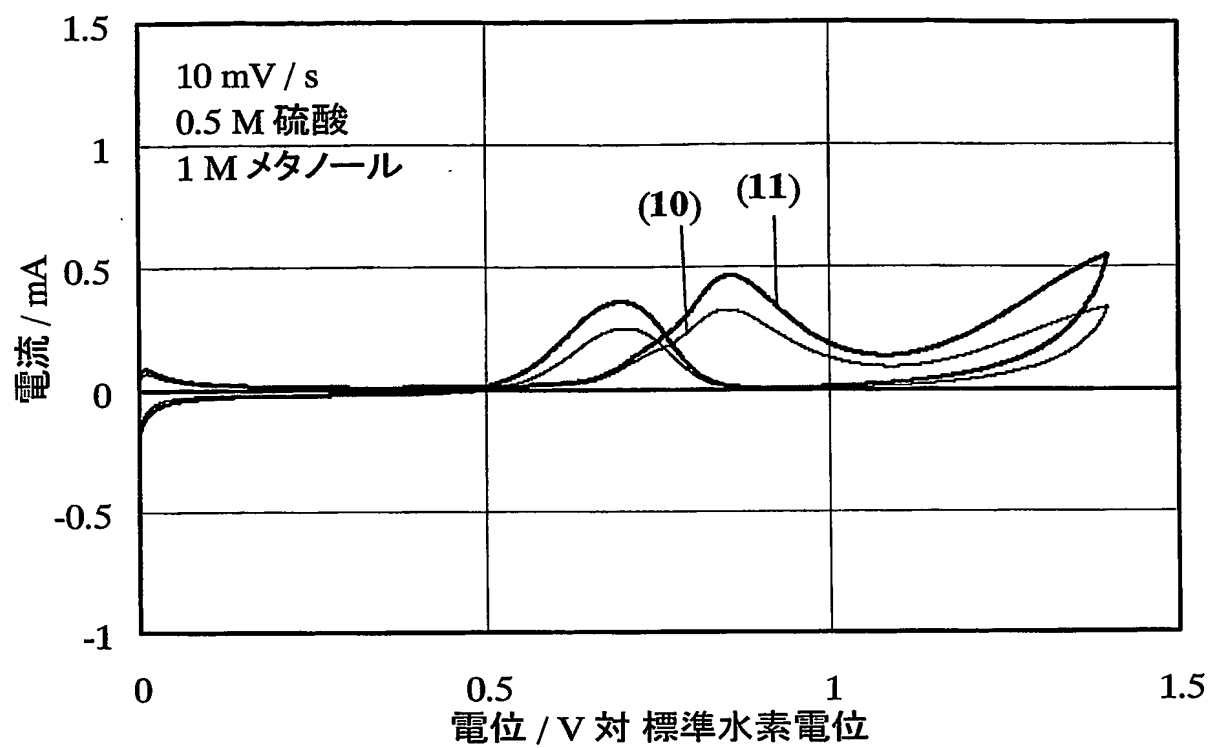
第 1 4 図



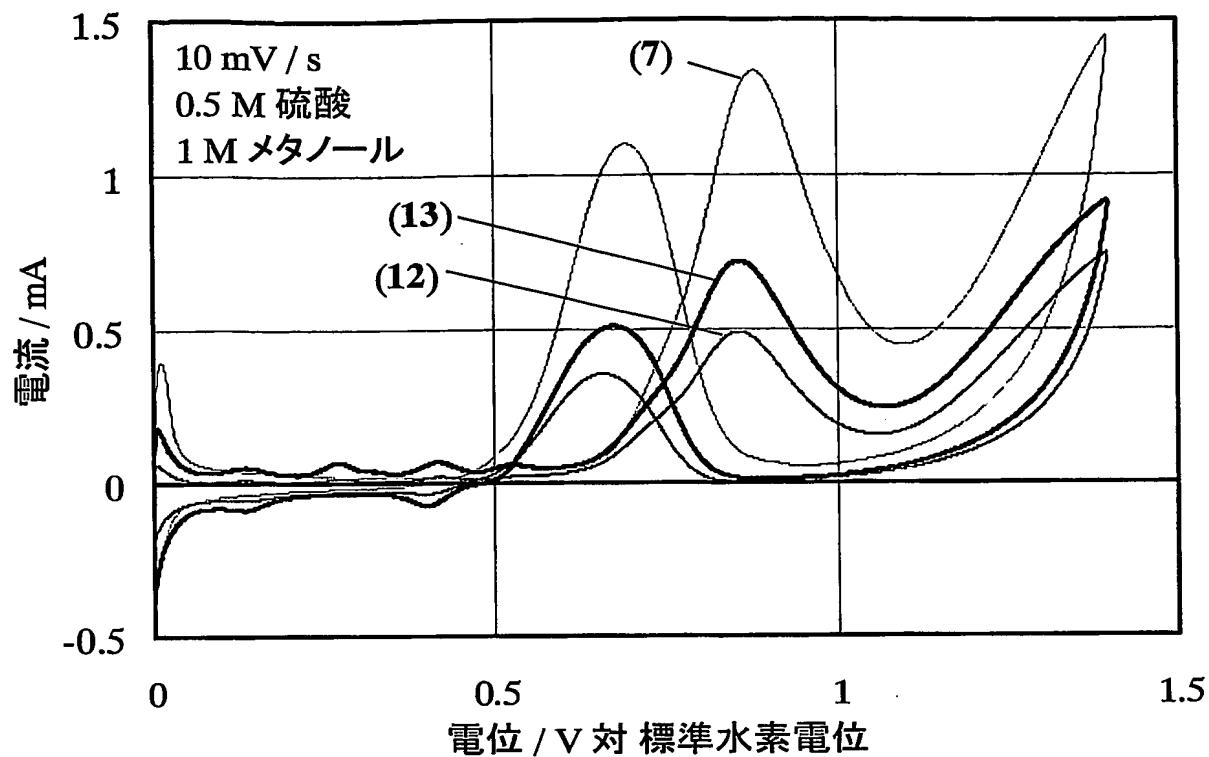
第 15 図



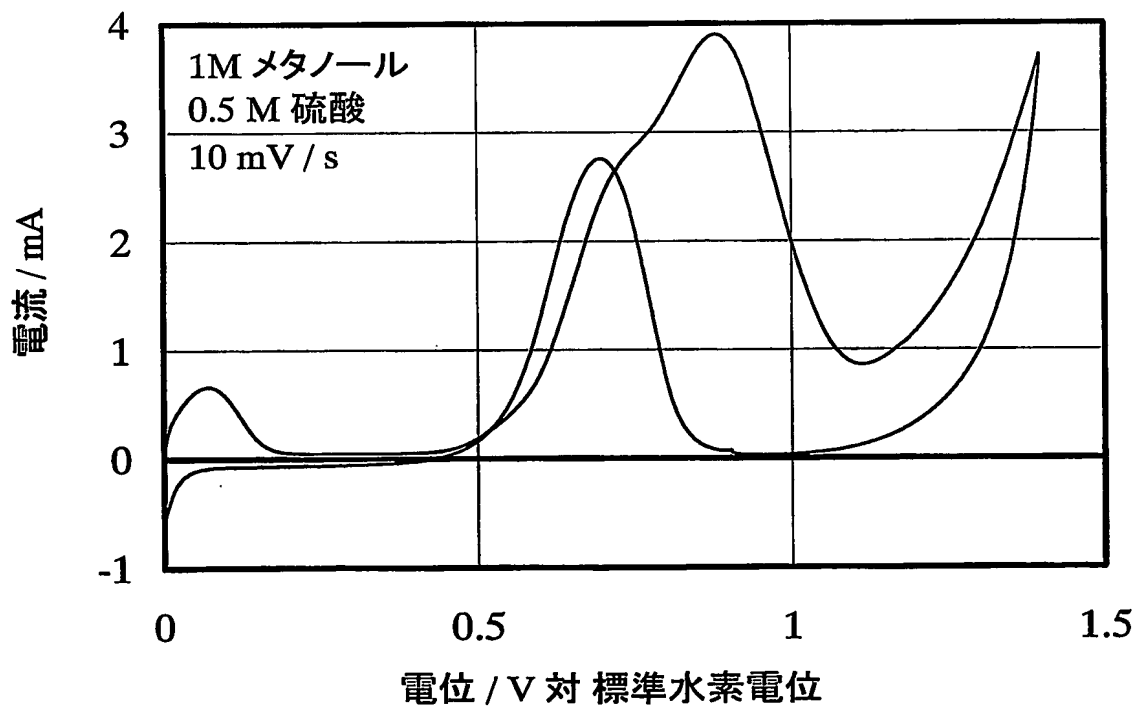
第 16 図



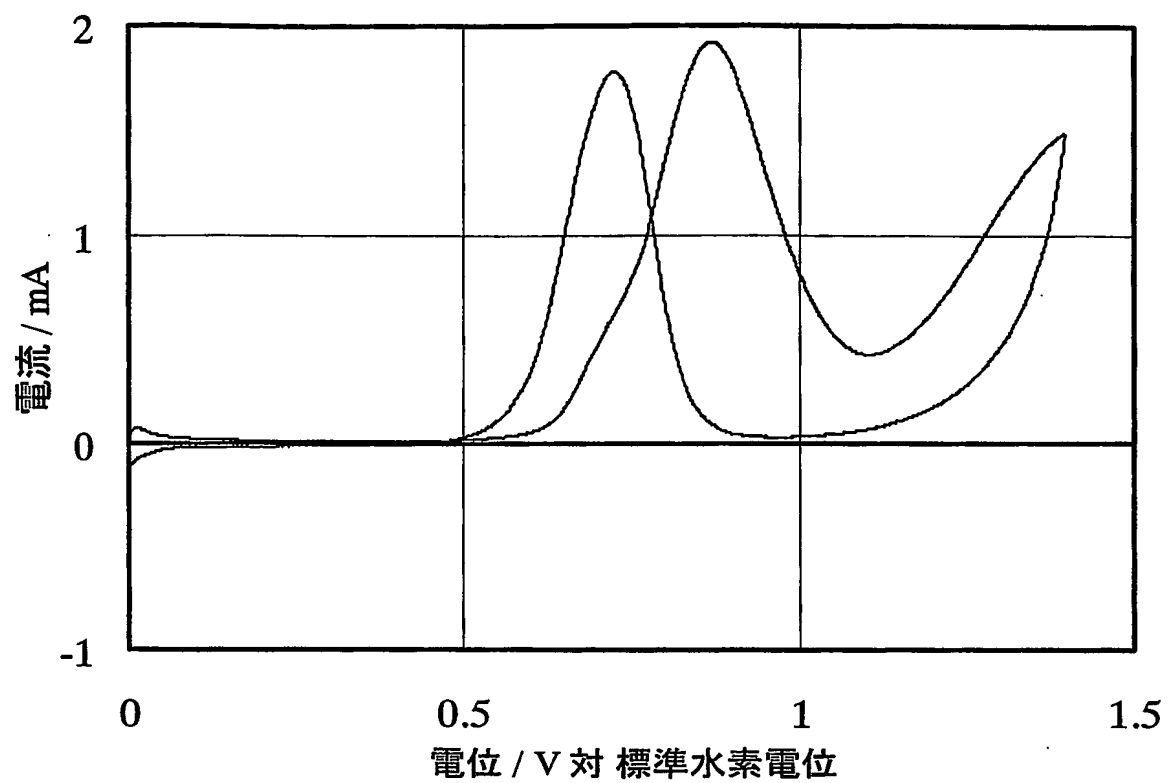
第 17 図



第 18 図



第19図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M4/90, H01M4/96

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01M4/90, H01M4/96, H01M8/10, B01J23/30, B01J27/188

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-134122 A (Jun'ichiro OTOMO & Keijo ON), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-10
Y	JP 61-289051 A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 December, 1986 (19.12.86), Page 2, upper right column, line 11 to lower left column, line 13 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 February, 2004 (17.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14359

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-190647 A (Toa Sekiyu Kagaku Kabushiki Kaisha), 31 July, 1989 (31.07.89), Page 2, lower right column, line 19 to page 3, upper right column, line 2 (Family: none)	1-10
Y	EP 0926126 A1 (BP Chemicals Ltd.), 30 June, 1999 (30.06.99), Claims & JP 11-263748 A	1-10
Y	EP 0936210 A1 (BP Chemicals Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Claims & JP 11-269126 A & US 6187949 B1	1-10
Y	JP 4-305249 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 October, 1992 (28.10.92), Full text; Figs. 1 to 7 (Family: none)	8-10
Y	JP 5-182671 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 July, 1993 (23.07.93), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	8-10
A	JP 61-192345 A (Hitachi, Ltd.), 26 August, 1986 (26.08.86), (Family: none)	1-10
P,A	JP 2002-329500 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 15 November, 2002 (15.11.02), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/90, H01M 4/96

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/90, H01M 4/96, H01M 8/10, B01J23/30,
B01J27/188

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-134122 A(大友順一郎&温慶茹)2002.05.10, 全文、及び、 【図1】～【図2】(ファミリーなし)	1～10
Y	JP 61-289051 A(東亜燃料工業株式会社)1986.12.19, 第2頁右上欄 第11行～同頁左下欄第13行(ファミリーなし)	1～10
Y	JP 1-190647 A(東亜石油化学株式会社)1989.07.31, 第2頁右下欄第 19行～第3頁右上欄第2行(ファミリーなし)	1～10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.02.2004

国際調査報告の発送日

02.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

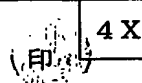
日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進



4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 0926126 A1(BP Chemicals Limited)1999. 06. 30, Claims & JP 11-263748 A	1～10
Y	EP 0936210 A1(BP Chemicals Limited)1999. 01. 19, Claims & JP 11-269126 A & US 6187949 B1	1～10
Y	JP 4-305249 A(松下電器産業株式会社)1992. 10. 28, 全文、及び、 【図1】～【図7】(ファミリーなし)	8～10
Y	JP 5-182671 A(松下電器産業株式会社)1993. 07. 23, 全文、及び、 【図1】～【図4】(ファミリーなし)	8～10
A	JP 61-192345 A(株式会社日立製作所)1986. 08. 26(ファミリーなし)	1～10
P, A	JP 2002-329500 A(独立行政法人産業技術総合研究所)2002. 11. 15 (ファミリーなし)	1～10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.